

## 四万十帯白亜系層状チャートにおける OAE1a 無酸素水塊の深度予測と $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ・微量元素変動

庵谷 奈津子<sup>1)</sup>・堀 利栄<sup>1)</sup>・池原 実<sup>2)</sup>

Constraints upon anoxic water mass and variations in carbon isotopes during OAE1a  
(early Cretaceous) from deep-sea sedimentary rocks of the Pacific Ocean

IHORIYA Natsuko<sup>1)</sup>, HORI S. Rie<sup>1)</sup> and IKEHARA Minoru<sup>2)</sup>

- 1) 愛媛大学大学院理工学研究科・理学系・地球科学 (Department of Earth Sciences, Graduate School of Science & Engineering, Ehime University, Matsuyama, 790-8577 Japan)  
2) 高知大学海洋コア総合研究センター (Center for Advanced Marine Core Research, Kochi University, 783-8502 Japan)  
*Corresponding author:* R.S. Hori (shori @ sci.ehime-u.ac.jp)

(2007 年 6 月 11 日受付, 2007 年 7 月 27 日第一回査読終了, 2007 年 12 月 12 日受理)

### Abstract

We studied the geochemistry and paleontology of a continuous sequence of Cretaceous deep-sea sediments, consisting of alternating red chert and thin shale beds (bedded chert) of the Shimanto Belt, observed along Goshikinohama Beach, Yokonami Peninsula, Kochi Prefecture, Japan. Based on radiolarian biostratigraphy, the bedded chert sequence was deposited from the latest Barremian to late Aptian, overlapping with Oceanic Anoxic Event (OAE) 1a. To detect OAE1a within these sediments, we analyzed a suite of 10 major and 17 trace elements from 65 chert samples,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  and total organic carbon (TOC) from 40 shale samples, and the REE (rare earth elements) patterns from 12 chert samples collected throughout the litho-stratigraphic sequence. These analyses yielded the following results: 1) proxy elements for OAEs (e.g., S, U, and V) are not enriched in the analyzed cherts; 2) negative cerium anomalies are, however, detected at three stratigraphic levels within the OAE1a interval in the sequence; 3) hydrothermal elements such as Nb are relatively enriched within the OAE1a interval; 4) a distinctive change in  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  values is recognized within the OAE1a interval, showing a similar excursion pattern to that documented within shallow-marine sediments from the western Tethys and pelagic sediments from Shatsky Rise in the equatorial proto-Pacific; and 5) extreme TOC contents are not recorded in the analyzed chert sequence, although a weak increasing trend in TOC content is recognized after the negative  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  spike. The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  profile recorded in the analyzed deep-sea sediments strongly supports the proposal that the  $\delta^{13}\text{C}$  record of OAE1a is a worldwide signal reflected in the global carbon cycle. However, the spatial distribution of organic-rich sediments in the Pacific at OAE1a time suggests that the anoxic water mass of OAE1a, which is expected to form organic-rich black sediments with high concentrations of heavy metals, did not subside into deep seas below the carbonate compensation depth (CCD), even though the thickness of the anoxic water mass fluctuated and expanded during this time.

**Key words:** Oceanic anoxia, Cretaceous, Aptian, deep sea,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , Radiolaria

## はじめに

深海底で形成された遠洋性堆積物は、細粒な大陸表層物質と海洋表層プランクトンおよび海成物質の混合物であるという特質のため、地球規模での平均的な環境変動を解析するにあたり良い研究材料となる(堀・丸山, 1991)。中でも、層状チャートの堆積環境を地球化学的に解き明かす研究は、本邦において数多く行われており、近年活発に議論されている海洋無(もしくは貧)酸素事変(Oceanic Anoxic Events: OAEs, 以後 OAEs もしくは OAE と表現する)の情報も三畳系下部やジュラ系下部の例(例えば、Isozaki, 1997; 堀, 1993; 堀ほか, 2000)があるように、層状チャートに記録されていると考えられる。OAE とは有機物の過剰供給、海洋循環の停滞、海水温の上昇などが複合的に原因となり、世界的規模で海洋中に無酸素水塊が発達する現象である。

白亜紀は、マントル対流およびマントルブルームの上昇が活発で、海洋底拡大および海洋地殻生産速度がきわめて高く、それに伴う海洋環境の変化によって OAE が数多く発生した時期と考えられている(Larson, 1991)。白亜紀の OAEs は、Aptian 前期の OAE1a から、Cenomanian/Turonian 境界の OAE2 までが全部で7層準に細分されている。本研究ではそのうち特に Aptian 前期の OAE1a に着

目した。OAE 1a は別名 Selli または Goguel イベントとも言われ、汎世界的にその記録が堆積物中に確認されている(Fig. 1)。OAE1a の層準はヨーロッパを中心とした CCD (carbonate compensation depth) 以浅の比較的浅い海成層(例えば、Erbacher and Thurow, 1997; Gea et al., 2003)と、古太平洋のシャツキー海台上の CCD 付近の堆積物で、有機物に富む黒色頁岩として検出されている(例えば、Bralower et al., 2002; Tremolada and Erba, 2002)。しかしながら、CCD よりはるかに深い堆積物からの報告は現在までのところ確認されていない。一般的に OAE1a 層準の堆積物においては、炭素同位体比( $\delta^{13}\text{C}$ )が負へ変動(0.5~3‰)後、引き続き正へ変動(>2‰)することが知られている。全有機炭素量(TOC)もその前後の層準に比べ wt.% のオーダーで増加を示す。また、ストロンチウム同位体比( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )の減少が大きな特徴である。これらの原因は海底火山活動の活発化に端を発した海洋環境の変化で、海洋表層においてプランクトンが大繁殖したことであると推定されている(例えば、Larson and Erba, 1999; 平野・安藤, 2006)。この時期はオントン・ジャワ海台が形成されるなど海底火山活動が活発な時期であり、高海水準期であった事がいわれている(Erbacher et al., 1996)。

本研究の試料は、北部四万十帯の横浪メランジュ中、高知県横浪半島の東端にある五色ノ浜よこなみごしきのなまに分布する層状チャート岩体から採取した(Fig. 2)。五色ノ浜のチャート岩体は、放射虫化石や底生有孔虫化石から白亜紀前期の Barremian

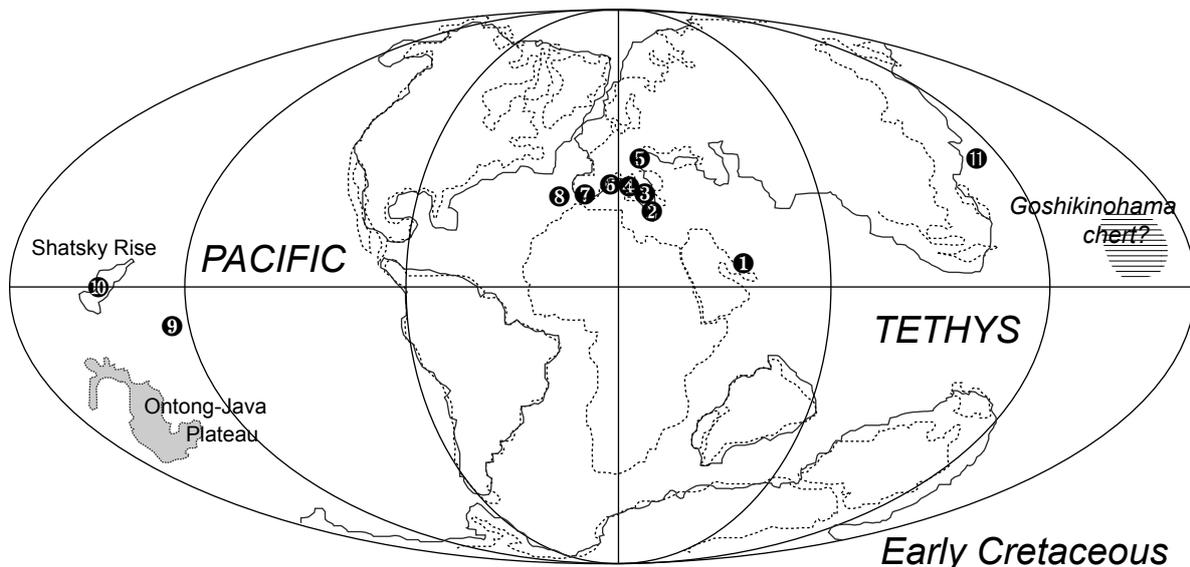


Fig. 1. Paleogeographic map (after Scotese, 1991), showing representative locations of reported OAE1a sites and the possible location of the Goshikinohama chert (analyzed in the present study) during the Early Cretaceous. 1: Oman (Immenhauser et al., 2005), 2: Northwestern Greece (Danelian et al., 2002), 3: Southern Italy (Erbacher and Thurow, 1997), 4: Central Italy (Erbacher and Thurow, 1997), 5: Switzerland, Roter Sattel (Strasser et al., 2001), 6: France (Herrle et al., 2004), 7: Spain, Cau (Gea et al., 2003), 8: DSDP Site 417 (Erbacher and Thurow, 1997), 9: Mid-Pacific Mountains (Thiede et al., 1981; Jenkyns and Wilson, 1999), 10: Shatsky Rise (Bralower et al., 2002), 11: Ashibestu, Hokkaido, Japan (Ando et al., 2002, 2003).

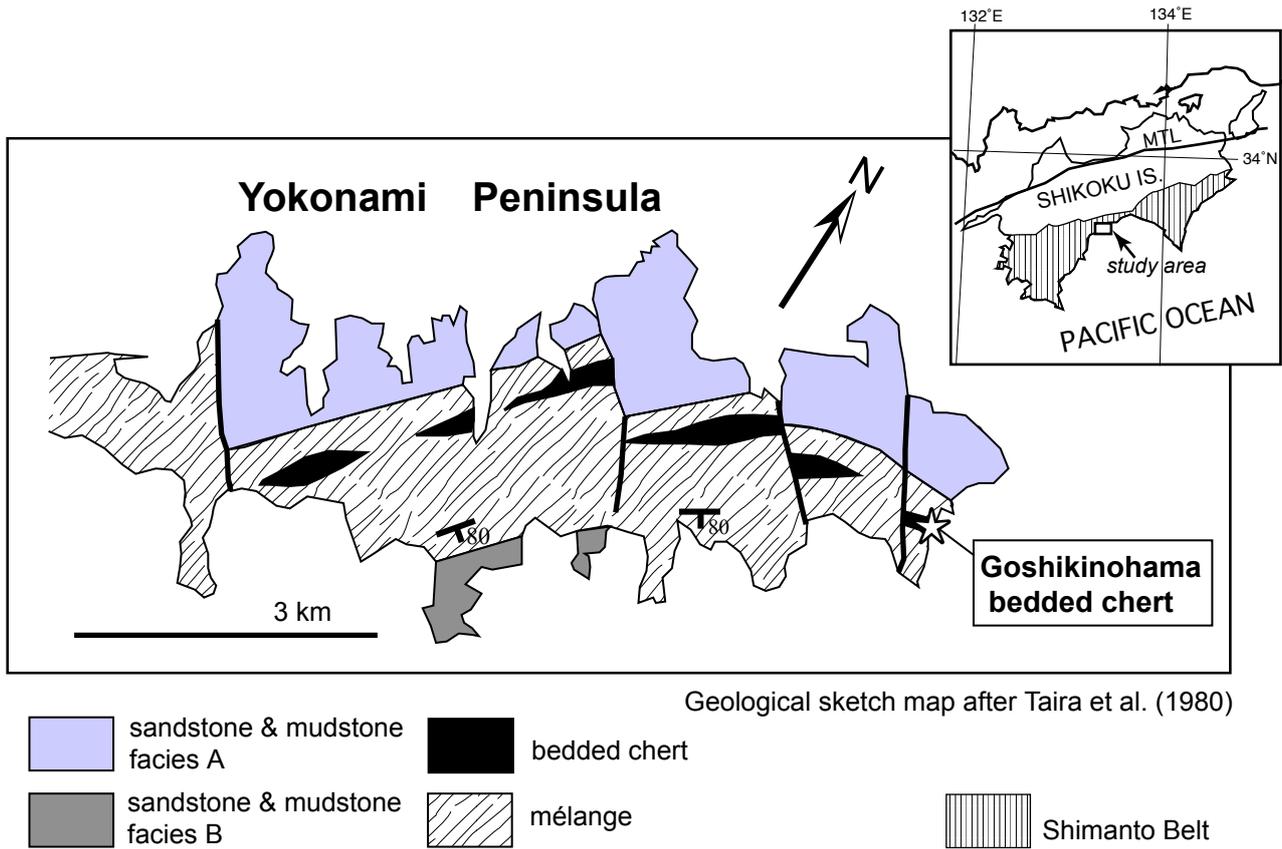


Fig. 2. Index map of the study area, within the Shimanto Belt, Shikoku, Japan. The Goshikinohama bedded chert sequence is located at the tip of the Yokonami Peninsula in the southern part of Kochi Prefecture, Shikoku, Japan. The geological map of the Yokonami Peninsula is simplified from Taira et al. (1980).

から Albian の深海堆積物であること明らかになっており (岡村・宇都, 1982; 岡村ほか, 1991), その中に OAE 1a の年代範囲 (Aptian 前期) の層状チャートが含まれることが想定される。横浪メランジュに含まれる層状チャートの近傍に分布する玄武岩は、古地磁気の検討から赤道付近の低緯度地域の遠洋で形成されたことが報告されている (Kodama et al., 1983)。また、五色ノ浜の層状チャート中の頁岩から、遠洋深海性の底生有孔虫が産出している (岡村ほか, 1991)。これらの事実は、五色ノ浜の層状チャートが、白亜紀の古太平洋低緯度地域の遠洋で形成された深海堆積物であることを示している。本地域の層状チャートに関しては、現在まで化学組成分析の検討や (Matsumoto et al., 1988), 放散虫化石の産出報告 (例えば, 岡村・宇都, 1982; 岡村ほか, 1991) があるが、近年の放散虫層序区分の発展にてらした OAE1a の検討例はない。

以上のことをふまえて、層状チャートが堆積するような CCD 以深の深海堆積物から OAE 1a の検出をするということを目的に、本研究では五色ノ浜の層状チャートにおいて詳細な放散虫層序学的・地球化学的検討を行った。

### 試料採取地点

五色ノ浜がある横浪半島は、北部四万十帯に区分され、横浪メランジュ (Fig. 2) が分布している (甲藤, 1980; 平ほか, 1980)。横浪メランジュは、幅約 2 km で東西に帯状に分布する剪断の強い泥質岩中に枕状溶岩、チャート、赤色頁岩、多色頁岩、緑色岩類がブロック状あるいはシート状に分布する (平ほか, 1980)。層状チャート岩体は見かけの厚さ 200 m におよび、岩相と放散虫層序の双方から、さらに3個のブロックからなることが確かめられている (岡村ほか, 1991)。各ブロックから産出する放散虫化石に基づいて、本チャート岩体はももとの層厚が 70 m ほどの一連の層序をもつものであったことが推定されている。3個のブロックのうちわけは、チャート岩体の北側から順に、Hauterivian ~ Valanginian のブロック、Albian ~ Cenomanian のブロック、Hauterivian ~ Aptian のブロックとなっている (岡村ほか, 1991)。

このチャート岩体は、厚さ数 cm から十数 cm ほどの赤色チャートと厚さ数 mm ~ 数 cm の赤色頁岩が繰り返し規則的に重なった縞状の構造をしており、一般的に付加体中によく

層状チャートにおける OAE1a 解析

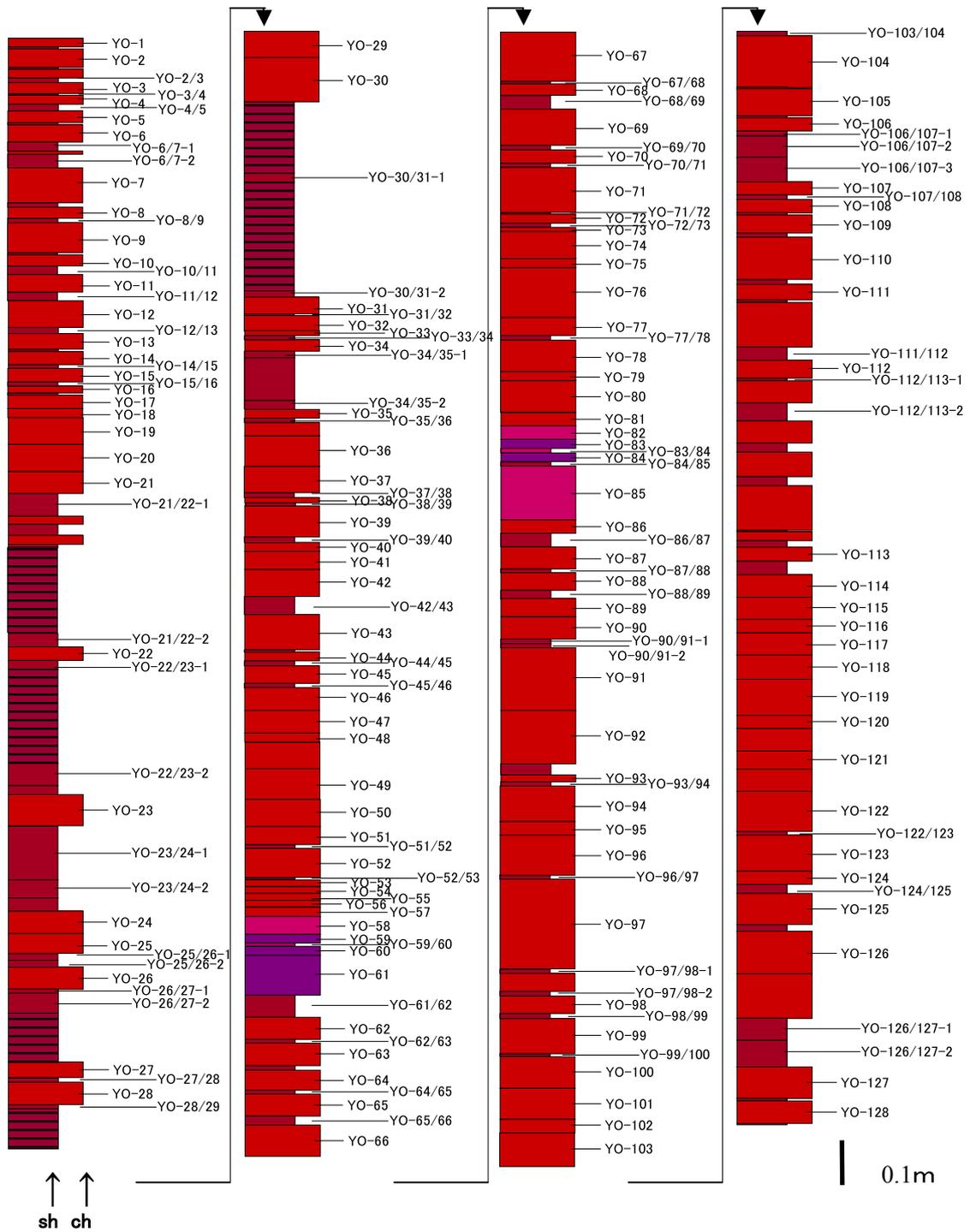


Fig. 3. Lithologic columns of the Goshikinohama chert sequence, showing sampling horizons (YO-xxx). Note that dusky purple-red chert beds are recognized at two levels, from (in ascending order) YO-82 to YO-85 and from YO-59 to YO-61.

みられる層状チャートである。また、部分的に赤色頁岩が厚い所もある。チャートには放散虫が多量に含まれる。

今回サンプリングを行ったのは、五色ノ浜の赤色層状チャート露頭の一部である。採取したサンプルは、岡村ほか(1991)で報告された3つのブロックのうち、最も南側に位置する Hauterivian ~ Aptian のブロックのものである。サンプリングを行った露頭の幅は約 10 m で (この層状チャートは、層理面がほぼ垂直なので「厚さ」ではなく「幅」と記す)、ほとんどが赤色を呈すチャートと挟みの頁岩、珪質頁岩である。その詳細な柱状図を Fig. 3 に示す。

検討した層状チャート岩体の範囲から、チャートのサンプルを 128 個 (YO-1 ~ YO-128)、挟みの頁岩を 73 個 (YO-2/3 ~ YO-126/127-2) 採取した。チャートの採取間隔は最大でも 30 cm 以内にとどめ、できるだけ単層毎に採取を行った。挟みの頁岩の採取間隔は最大 40 cm ほどである。

上部 (YO-1 ~ YO-35) は、数センチ単位の厚さの層状チャートと数ミリの挟みの頁岩が交互に並び、特に上部の YO-21/22-1 ~ YO-35 にかけては、1 cm 未満の薄いチャート層と珪質頁岩が卓越し風化も進行している。中部 (YO-36 ~ YO-105) にかけての層状チャートは 10 cm 前後の厚さのものが多く、挟みの頁岩もそれに比例するかのよう厚い。この範囲の YO-58 ~ YO-61, YO-82 ~ YO-85 の二箇所、周囲の赤色チャートとは異なる紫色チャート層が発達する層準を識別した (Fig. 3)。便宜的に YO-58 ~ YO-61 を「上位の紫色チャート層」、YO-82 ~ YO-85 を「下位の紫色チャート層」と表現する。上位、下位両方の紫色チャート層の周辺のチャートの色彩は、下位から赤色 (dusky red, very dusky red, moderate reddish brown など) のチャート

から、赤紫色 (very dark red) のチャート、そして紫色 (very dusky purple) のチャートと変化し、紫色チャートの上位では逆の順で色が変わり、また赤色チャートとなる。紫色チャート層の挟みの頁岩も紫色を示す。なお、色調の表記に関しては THE ROCK COLOR CHART COMMITTEE の ROCK-COLOR CHART に従って判断した。下部 (YO-106 ~ YO-128) のチャートは 10 cm を超える厚さのものも多い。下部のチャートは風化が進んでいるものが多く、比較的もろい。また頁岩が多く挟まれ、層厚が数 cm に及ぶものもある。

## 放散虫化石層序

### 1. 処理方法

採取したサンプルをハンマーで直径約 5cm 以下になるまで粗砕きし、3 ~ 5 % のフッ化水素酸水溶液に浸して 24 時間放置した後、63 μm 以上、500 μm 以下の大きさの残渣を集めた。さらに残渣のクリーニングのために、残渣を約 30 % の少量の硝酸に浸し 100 °C で約 15 分熱した後水洗いした。得られた残渣は、蒸発皿にうつして約 100 °C に設定したホットプレートを使用して乾燥させ、実体鏡下で検鏡し、放散虫化石のピックアップを行った。

### 2. 結果

チャートは、128 サンプル中 108 サンプルを処理し、うち 74 サンプルから放散虫化石が産出した。挟みの頁岩については 79 サンプル中 18 サンプルを処理し、うち 3 サンプルから放散虫化石が産出した。チャートからは多数の放散虫化

Table 1. Occurrences of radiolarians within the Goshikinohama chert sequence, Shimanto Belt, Shikoku, Japan.

Taxa \ Sample	YO-3	YO-4	YO-5	YO-6	YO-9	YO-12	YO-14	YO-15	YO-18	YO-26/27-1	YO-29	YO-42	YO-42/43	YO-43	YO-45	YO-50	YO-51	YO-57	YO-61	YO-62	YO-63	YO-65	YO-71	YO-75	YO-76	YO-84	YO-85	YO-87	YO-89	YO-90	YO-96	YO-97	YO-98	YO-100	YO-105	YO-115	YO-120	YO-123	YO-128				
<i>Acaeniotyle</i> sp.					+																				+																		
<i>Acaeniotyle</i> cf. <i>umbilicata</i> (Rüst)																									+																		
<i>Crolanium</i> cf. <i>puga</i> (Schaaf)						+																																					
<i>Crucella</i> spp.					+		+																			+																	
<i>Cryptamphorella</i> spp.																+				+							+																
<i>Cryptamphorella</i> cf. <i>clivosa</i> (Aliev)																+				+							+																
<i>Helesium</i> spp.					+																																						
<i>Hiscocapsa</i> spp.																+																											
<i>H.</i> cf. <i>uterculus</i> (Parona)																																											
<i>Hiscocapsa</i> cf. <i>asseni</i> (Tan)																																											
<i>Podobursa</i> cf. <i>typica</i> (Rüst)																											+			+	+	+	+										
<i>Pseudodecora</i> spp.	+		+								+	+																															
<i>Pseudodictyomitra</i> spp.																																											
<i>P.</i> cf. <i>hornatissima</i> (Squinabol)																																											
<i>Pantanellium</i> cf. <i>lanceola</i> (Parona)							+																																				
<i>Stichomitra</i> cf. <i>simplex</i> (Smirnova&Aliev)																																											
<i>Thanarla</i> spp.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
<i>T.</i> cf. <i>brouweri</i> (Tan)			+	+	+						+	+			+	+										+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
<i>T.</i> cf. <i>conica</i> (Squinabol)			+																																								
<i>T.</i> cf. <i>lacrimula</i> (Forman)																																											
<i>T.</i> cf. <i>pacifica</i> (Nakaseko & Nishimura)																		+																									
<i>T.</i> cf. <i>pseudodecora</i> (Tan)																																											

層状チャートにおける OAE1a 解析

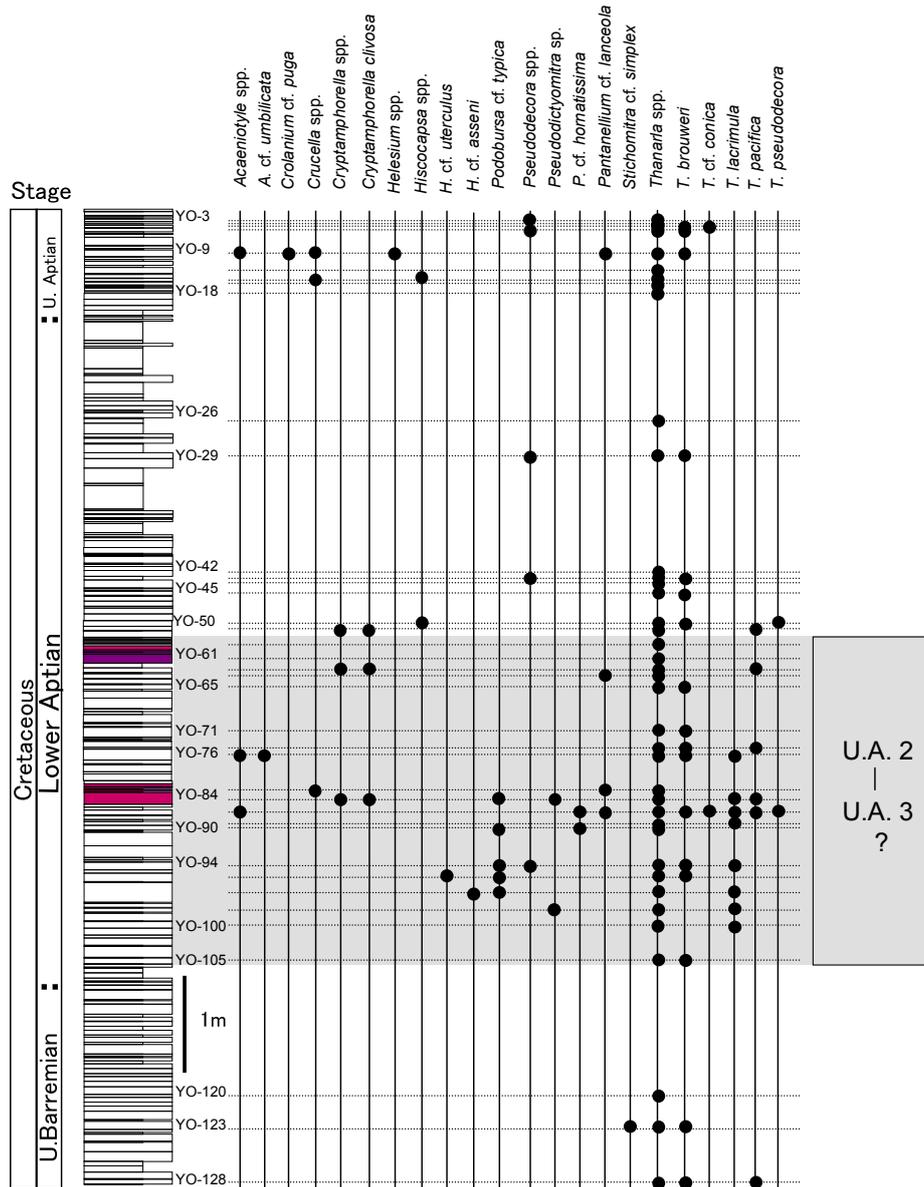


Fig. 4. Lithologic column and vertical distribution of selected radiolarian taxa from the Goshikinohama chert sequence (only the studied section is shown), Yokonami Peninsula, Kochi Prefecture, Shikoku, Japan. Dark-colored beds are key beds (dusky purple-red cherts in the text). U. A. 2 and U. A. 3 are Cretaceous radiolarian zones of O'Dogherty (1994).

石が得られたが、頁岩からはほとんど放射虫化石が得られなかった。

YO-1 ~ YO-35 にかけては特に化石の産出が少なかった。そのうち、YO-9, YO-14 から *Thanarla* 属など比較的保存良好な状態の放射虫化石が特に多く得られた。YO-36 ~ YO-105 は放射虫化石の産出状況はよかった。YO-106 ~ YO-128 においては、YO-1 ~ YO-35 と同様、産出状況が悪かった。

本研究の放射虫化石の同定には、O'Dogherty (1994) の分類基準を主に使用した。放射虫化石の産出分布については Fig. 4, および Table 1 に示した。

本研究では、産出した放射虫化石中 (Fig. 5), 比較的個体数が多く産出した *Thanarla* 属に注目した。産出した *Thanarla* 属で同定できた種は、*Thanarla brouweri* (Tan) (Figs. 5.1, 5.4), *Thanarla cf. conica* (Squinabol), *Thanarla lacrimula* (Foreman), *Thanarla pseudodecora* (Tan), *Thanarla pacifica* (Nakaseko & Nishimura) の5種である。*Th. brouweri* は Albian 中期から Barremian 後期のレンジをもつ。*Th. conica* は Aptian 中期に *Th. brouweri* から派生し、Albian 中期までに生存したとされる。*Th. lacrimula* と *Th. pacifica* は Barremian 後期から Aptian 中期に産出すると言われている。*Th. pseudodecora*

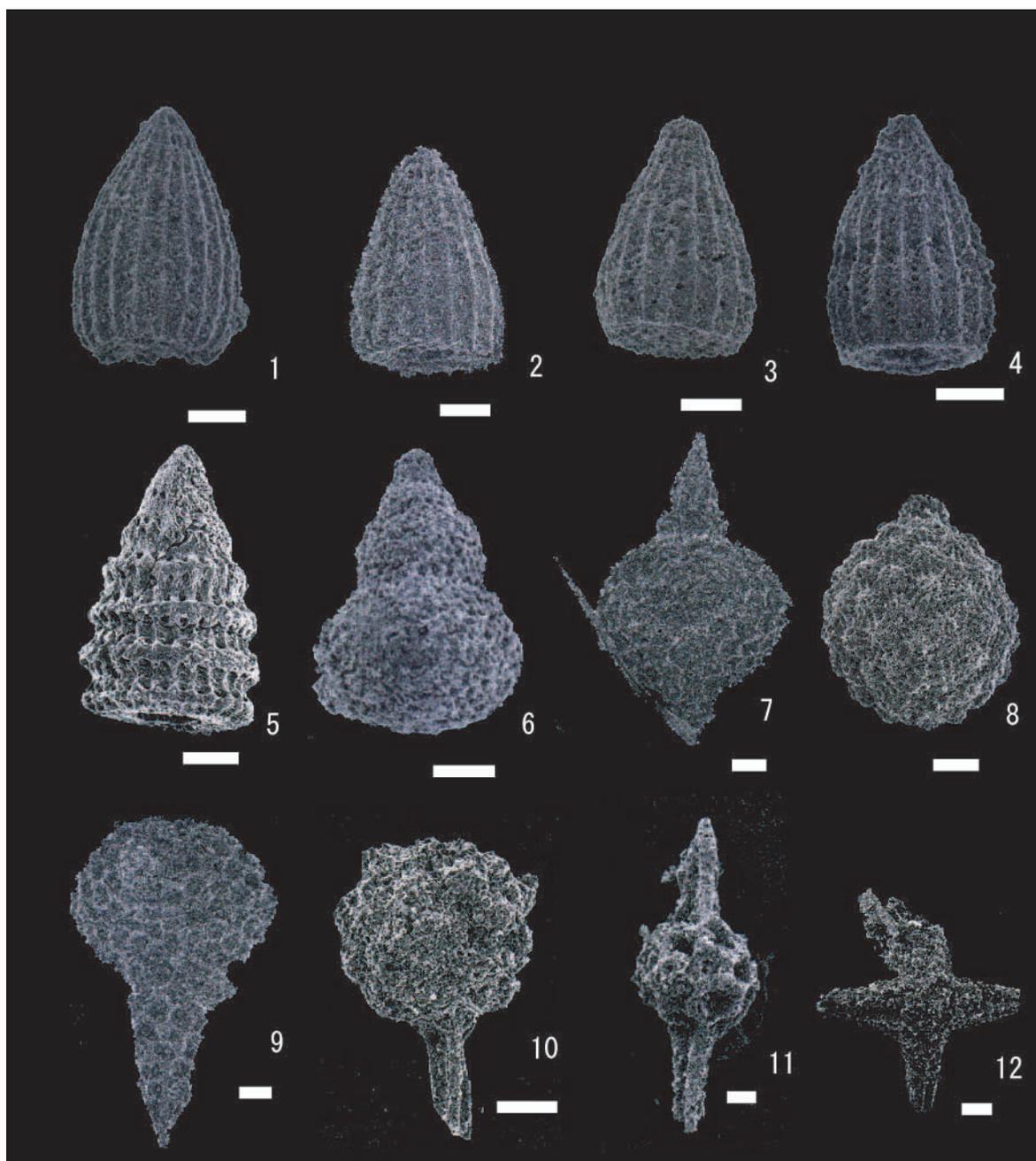


Fig. 5. Scanning electron micrographs of radiolarian fossils from the Goshikinohama bedded chert, Yokonami Peninsula, Kochi Prefecture, Shikoku, Japan. All scale bars are 30  $\mu$ m.

1: *Thanarla brouweri* (Tan), 2: *Thanarla* sp., 3: *Thanarla* sp., 4: *Thanarla brouweri* (Tan), 5: *Crolanium* cf. *puga* (Schaaf), 6: *Stichomitra* cf. *simplex* (Smirnova & Aliev), 7: *Hiscocapsa* sp., 8: *Cryptamphorella clivosa* (Aliev), 9: *Podobursa* (?) sp., 10: *Acaeniotyle* cf. *umbilicata* (Rüst), 11: *Pantanellium* cf. *lanceola* (Parona), 12: *Crucella* sp.

は Barremian 後期から Aptian の前期までの産出レンジをもつ種である。

また他に *Acaeniotyle* cf. *umbilicata* (Rüst) (Fig. 5.10) のような *Acaeniotyle* 属, *Crolanium* 属, *Crucella* 属, *Hiscocapsa* 属などに属する様々な放散虫化石種が得られた。

O'Dogherty(1994)の放散虫化石帯は、白亜系下部から中部を U.A. 1 ~ U.A. 21 まで区分しており、下部 Aptian は U.A. 1 ~ U.A. 5, 上部 Aptian は U.A. 6 ~ U.A. 9 と

対比される。彼によると、OAE1a 層準に相当するのは U.A. 2 ~ U.A. 3 である。本研究で検討した範囲の層状チャートから産出した放散虫レンジチャートを、O'Dogherty (1994) の放散虫化石帯区分と比較・検討したところ、化石帯 U.A. 2 ~ U.A. 3 に YO-57 ~ YO-105 付近が相当し、おおよそ OAE 1a の年代と対応していると考えられる。

層状チャートにおける OAE1a 解析

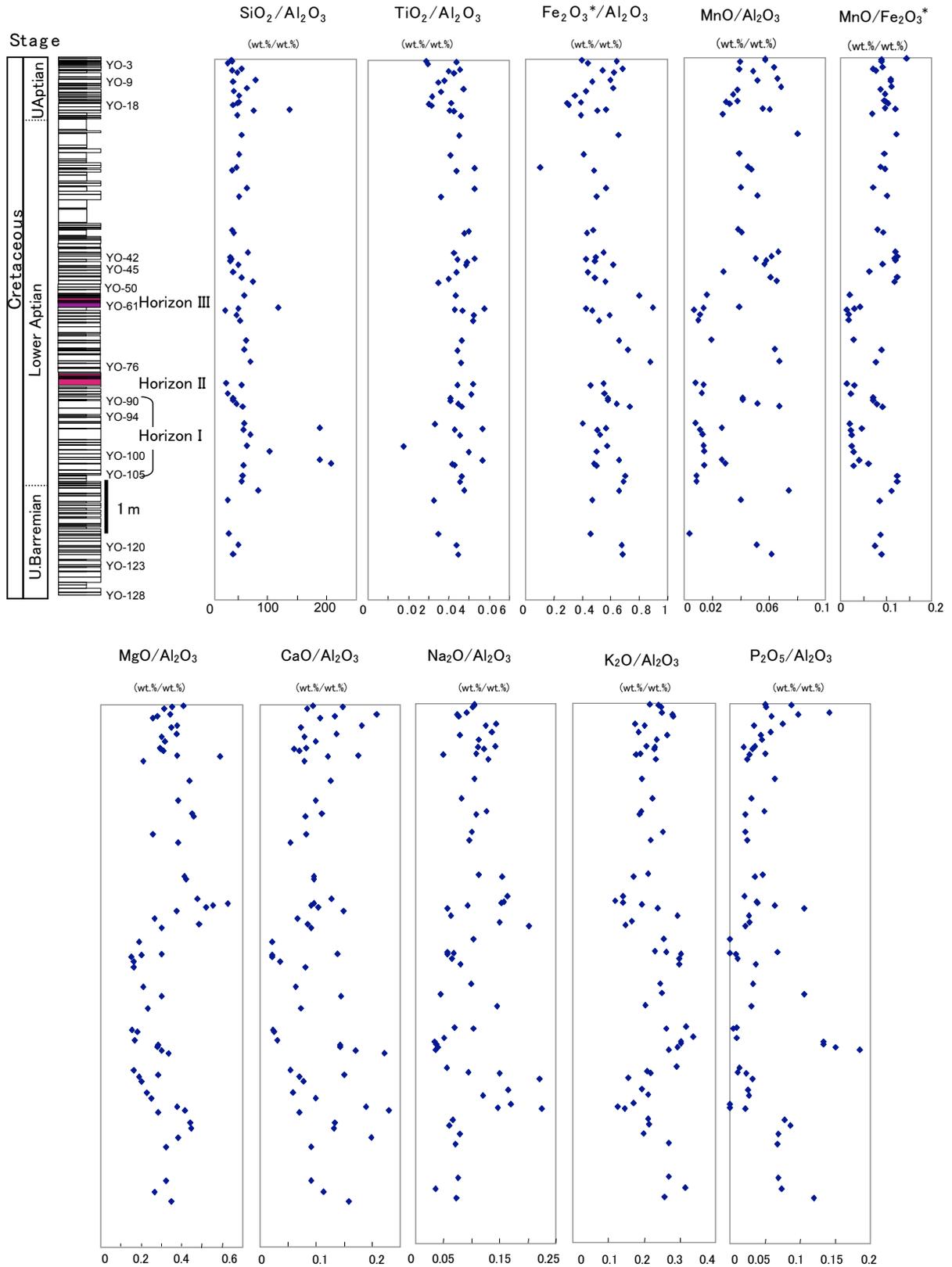


Fig. 6. Vertical changes in major element concentrations normalized by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (except for  $\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^*$ ). All ratios are plotted relative to the stratigraphic column.

## 化学組成分析

### 1. 分析手法

野外において採取した層状チャート中のチャートならびに挟みの頁岩は、以下の手順で分析試料とした。各試料岩片を2 cm角程度の大きさに粗砕し、水道水を用いて5分間の超音波洗浄を行ったのち、超純水を用いて5分間超音波洗浄を行い、恒温器（60℃）で乾燥させる。さらに2 mm～3 mmの大きさに砕いた後、超純水を用いて3度、5分間の超音波洗浄を行い、恒温機（60℃）で乾燥させた後、細脈のない新鮮な岩片だけを選別する。最後に超純水を用いて超音波洗浄を行い恒温器で乾燥させ、得られた岩片をめのう製遊星ボールミルで粉末にする。

分析は、以上の手順で得られた粉末試料を用いてガラスビードおよびペレットを作成し行った。ガラスビードおよびペレットの作製手順については、堀・樋口（1996）と樋口・堀（1996）を参考に行った。主成分・微量元素分析については愛媛大学理学部設置の蛍光X線分析装置（略称：XRF）Philips PW2400を用いて行った。

有機炭素同位体比（ $\delta^{13}C_{org}$ ）および全有機炭素濃度（TOC）の測定には、チャート中の有機炭素量が著しく低いため、挟みの頁岩の粉末試料を用いた。粉末試料中には有

機炭素と無機炭素の両方が存在しているので、測定前に塩酸による無機炭素の除去処理を行った。測定は高知大学海洋コア総合研究センターにて行った。同センター設置の元素分析オンライン質量分析計（FlashEA 1112 ConFloIII, ThermoFinnigan Delta Plus Advantage）を用いて、有機物の炭素同位体比分析と全有機炭素濃度分析を行った。分析の際には6サンプル測定するごとに標準試料を測定し補正に用いた。

希土類元素については愛媛大学研究総合支援センター設置のICP質量分析装置（略称：ICP-MS）パーキンエルマー ELAN6000を用いて行った。希土類元素の分析試料はHNO<sub>3</sub>ならびにHFを用いて溶解させ、最終的に5000～6000倍に希釈して測定した。

### 2. 分析結果

化学組成分析の結果から、検討範囲中には、3層準において顕著な化学組成比の変化が認められた。まず下位から、おおよそYO-90～YO-106の区間、下位の紫色チャート層（YO-82～YO-85）付近、上位の紫色チャート層（YO-58～YO-61）付近の3層準である。便宜上これら3層準を下位から順にhorizon I, horizon II, horizon IIIとする（Fig. 6）。主成分元素および微量元素含有率はTable 2に、ICP-MSにて測定した紫色チャート層とその上下のチャート試料の希

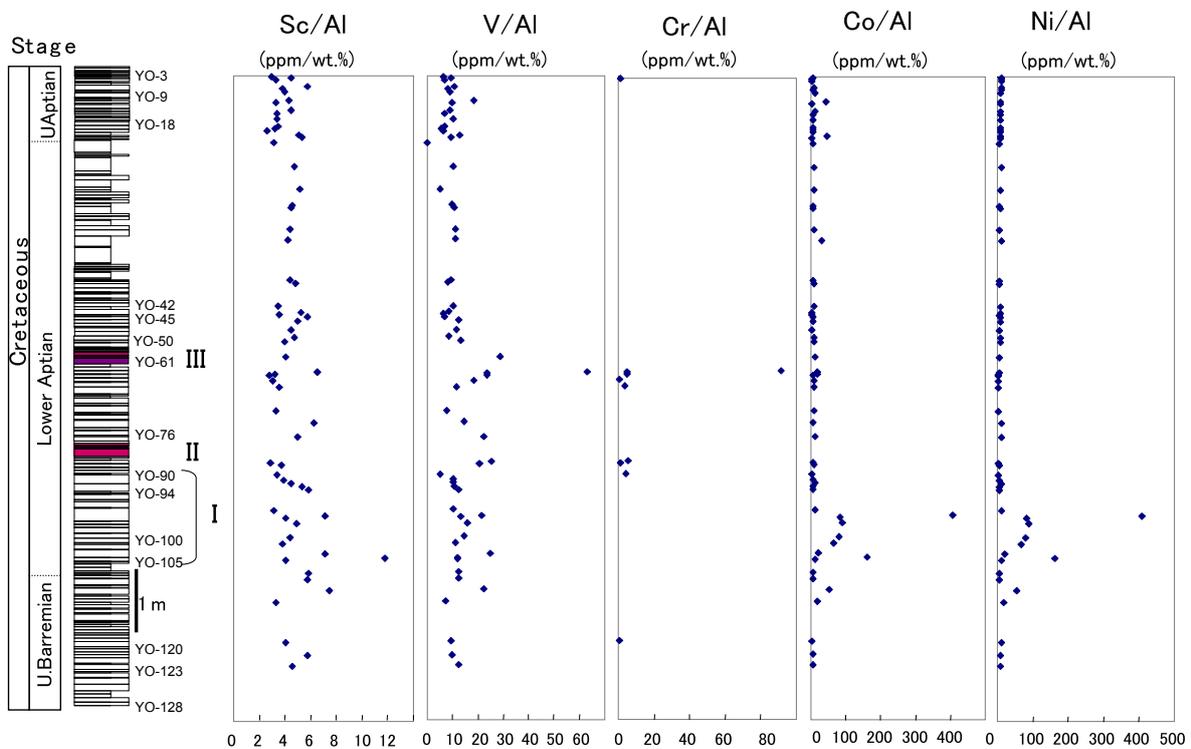


Fig. 7-1. Vertical changes in Sc/Al, V/Al, Cr/Al, Co/Al, and Ni/Al ratios within the Goshikinohama bedded chert sequence. I, II, and III indicate horizons discussed in the text.

層状チャートにおける OAE1a 解析

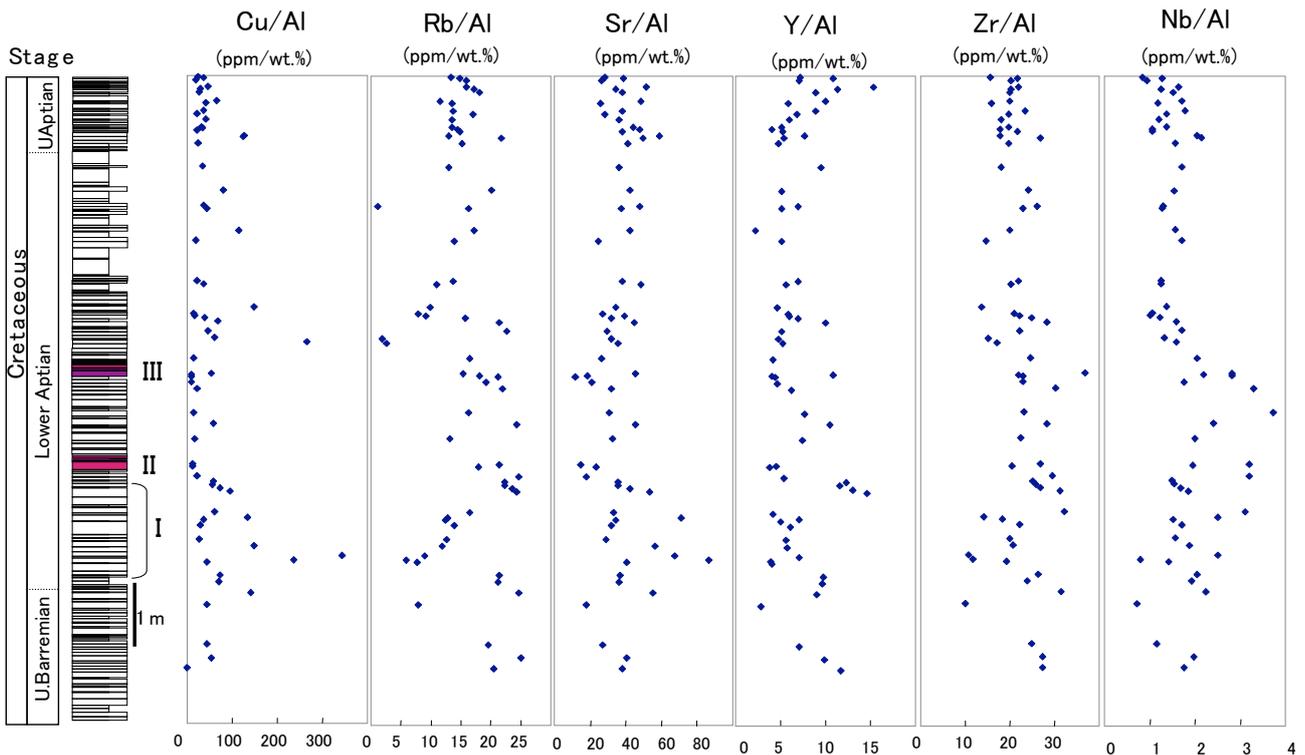


Fig. 7-2. Vertical changes in Cu/Al, Rb/Al, Sr/Al, Y/Al, Zr/Al, and Nb/Al ratios within the Goshikinohama bedded chert sequence. I, II, and III indicate horizons discussed in the text.

土類元素および Nb, Hf, U の含有量は Table 3 に、有機炭素同位体比 ( $\delta^{13}C_{org}$ ) および全有機炭素濃度 (TOC) は Table 4 に示した。

**主成分元素：**一般的にチャートは  $SiO_2$  が 90 wt.% 以上を占め、残りの数 wt.% を  $Al_2O_3$  などその他の主成分元素および微量元素が構成している。検討範囲の層状チャートは、 $SiO_2$  含有量 89.6 wt.% ~ 98.4 wt.%,  $Al_2O_3$  含有量 0.53 wt.% ~ 4.70 wt.%,  $Fe_2O_3^*$  (総  $Fe_2O_3 + FeO$ ) 含有量 0.30 wt.% ~ 2.52 wt.% でほとんど構成され、残りの主成分元素は総量で 1.00 wt.% 前後である。先に述べたように、層状チャートのチャート部分は、多量の生物源シリカと微量な陸源碎屑物とおよび海成物質の混合物であるので、生物源シリカによる希釈効果を相殺し、層準による陸源および海成物質の組成変化をみるために、すべての化学組成値を  $Al_2O_3$  または Al 濃度で規格した。

$Al_2O_3$  で規格した値をみると、 $SiO_2/Al_2O_3$  (wt.% / wt.%) が、horizon I の YO-90 ~ YO-100 付近で一部高い値を示し、また同位置で  $MgO/Al_2O_3$  (wt.% / wt.%) ならびに  $Na_2O/Al_2O_3$  (wt.% / wt.%) が若干高い値を示すのがみられる。しかし、 $SiO_2/Al_2O_3$  は、他の層準ではほぼ一定の値をもつ。

Horizon II, horizon III では、それぞれで  $K_2O/Al_2O_3$  (wt.% / wt.%) と  $P_2O_5/Al_2O_3$  (wt.% / wt.%) の値が若

干高くなるのがみられる。加えて、horizon III の上位付近で  $MgO/Al_2O_3$  (wt.% / wt.%) 比が上昇する。また  $MnO/Fe_2O_3^*$  の値が horizon III から下位では 0.05 未満で推移していたものが、horizon III を境に、上位部分では 0.1 ~ 0.18 と比較的高い値を保つ。その他の主成分元素の値については  $Al_2O_3$  規格値がばらついており、特に著しい傾向はみられない。なお、 $Al_2O_3$  含有量と各主成分元素比の変化は Fig. 6 に示した。

**微量元素：**一般的に、チャートは  $SiO_2$  が構成物質のほとんどを占めているため、微量元素の含有量は他の岩石に比べて少ない。五色ノ浜の検討範囲のチャートも例外でなく、微量元素の値は低く、挙動も微細である。サンプリング範囲全体において微量元素を Al の値で規格した値をみると、主に horizon I, II, III 付近において値に変化がみられた。下位から時間軸に沿って順に挙げていくと、まず horizon I においては Sc, Co, Ni, Cu, Sr, Ba, La, Ce, S の各 Al 規格値 (ppm/wt.%) が比較的高い値を示した。Horizon II では V, Cr, La の各 Al 規格値 (ppm/wt.%) が、horizon III 付近では V, Cr の各 Al 規格値 (ppm/wt.%) が他より高い値を示す。Horizon II と horizon III にかけては Zr, Nb, Pb の各 Al 規格値 (ppm/wt.%) がなだらかに山を描くように推移する。特に Nb の挙動は濃度が低いながらも顕著である。各微量元

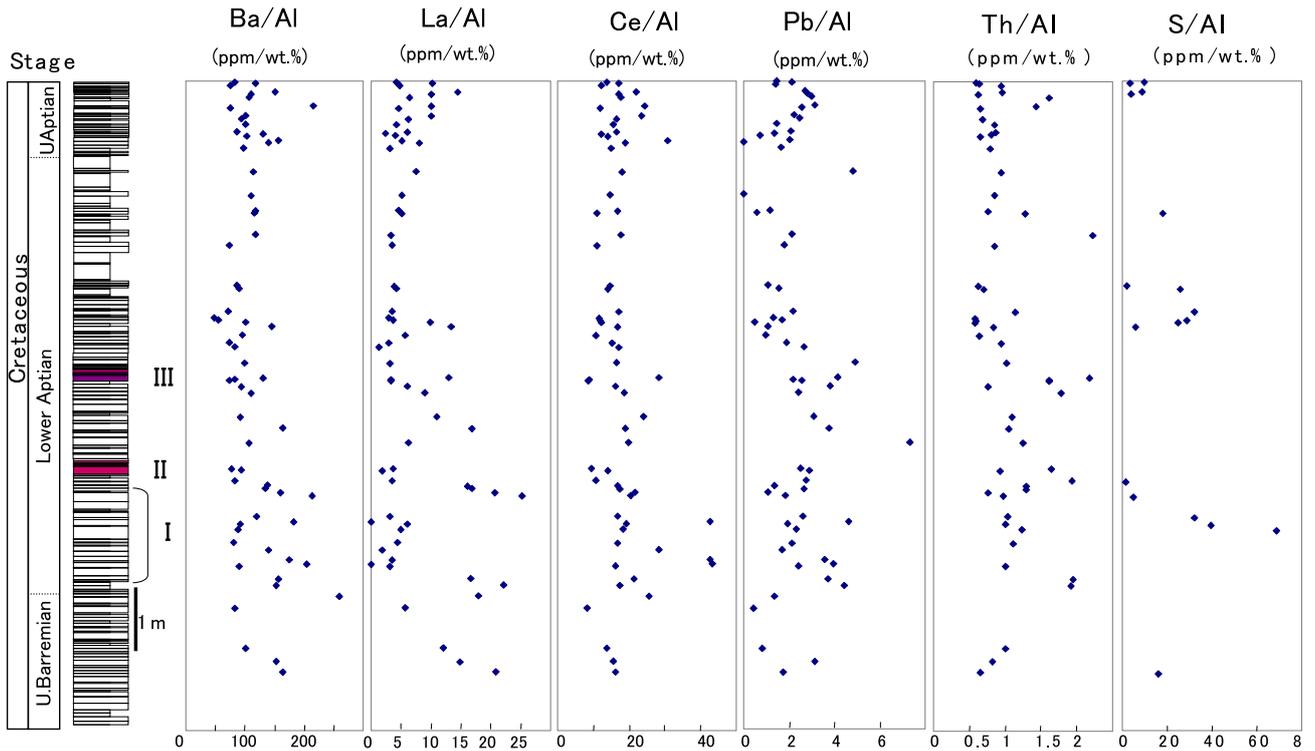


Fig. 7-3. Vertical changes in Ba/Al, La/Al, Ce/Al, Pb/Al, Th/Al, and S/Al ratios within the Goshikinohama bedded chert sequence. I, II, and III indicate horizons discussed in the text.

素の Al 規格値の変化は Figs. 7-1, 7-2, 7-3 に示した。

**全有機炭素濃度 (TOC)**: TOC の値は全体を通して 0.005 ~ 0.026 wt.% の間で推移するという結果となった。YO-2/3 ~ YO-15/16 の間や YO-103/104 より下位ではほとんどが 0.01 % 未満であり、変化もほとんどみられないが、YO-45 ~ YO-87 において微量ながら増加する傾向があり、最大で YO-83/84 の 0.026 % まで増加するのが認められた (Fig. 8)。

**炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  VPDB)**: 挟みの頁岩の有機炭素同位体比は、ほぼ -28.57 ~ -24.10 ‰ の間で変動し、平均約 -26 ‰ という値が得られた。特記すべきは、horizon I 付近で、YO-103/104 の -25.97 ‰ から YO-98/99 の -28.57 ‰ という急激な負のスパイクがみられること、またそれについて値が正にシフトし、最大 -24.10 ‰ まで変動することである。その後 horizon III の YO-51/52 付近までは、多少の変動はあるが平均して -24 ~ -25 ‰ 程度の比較的重い同位体比が得られている。上記の変動層準以外では、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  の値はほぼ平均値の約 -26 ‰ を推移する (Fig. 8)。

**希土類元素**: 希土類元素の分析は、最下位から horizon III の数十 cm 上位層準までの 15 サンプルについて行った。得られた値は、C1 コンドライトの REE 値で規格化し、REE パターンを作成した。C1 コンドライトの値は Anders and Grevesse (1989) を使用した。得られた REE パターンは、Ce 異常を除いて絶対量の違いはあるものの、同

様なパターンを示した。そこで本研究では特に Ce の変動に着目し、式  $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{Ce}_N / (\text{La}_N + \text{Pr}_N)$  によって得られる Ce 異常の度合いを示す値 ( $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ ) をグラフ化し、層準による変動を検討した。一般に、Ce の値が 1.0 より大きければ正の異常、小さければ負の異常である。負の Ce 異常は horizon I, horizon II, horizon III の 3 つの部分において確認された (Fig. 8)。

## 考察

OAEs のような還元的な海洋環境下で堆積した堆積物には一般に V や S, U などが極端に濃集すると報告されている (例えば, Algeo and Maynard, 2004; Brumsack, 2006)。チャート層も同様の傾向を示す事が知られている。例えば、ペルム系—三畳系境界やジュラ系下部 Toarcian の OAE を示すチャート中には、重金属元素や S などが濃集している (例えば, 堀ほか, 2000)。しかしながら、本研究で扱った五色ノ浜チャート層では、OAE を特徴付ける微量元素の濃集はほとんどみられなかった。Al 規格のグラフでは、Co, Ni, Cu, Sr, Nb, Ba, La, Ce, S 等の元素にわずかに変動が見られるが、濃度そのものとしてはかなり微量であり、OAE に関して議論できるほどの濃集が認められなかった。むしろこ

層状チャートにおける OAE1a 解析

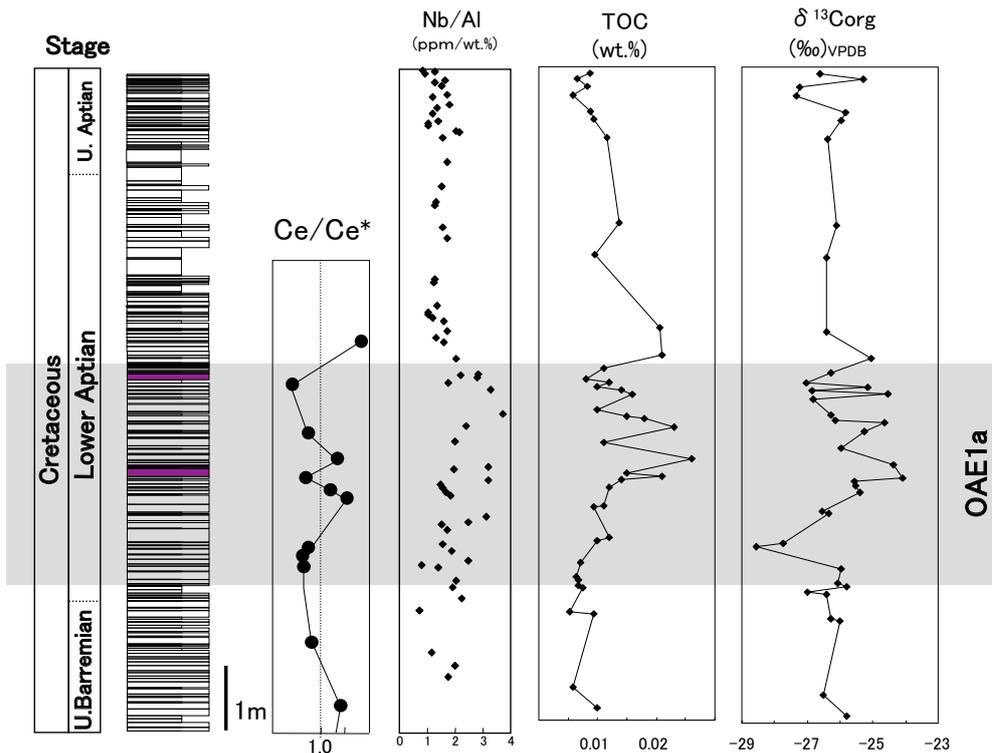


Fig. 8. Vertical changes in Ce/Ce\* and Nb/Al ratios, TOC contents, and  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  values within the Goshikinohama bedded chert sequence. The OAE1a interval is probably located within the shaded horizon, based on radiolarian stratigraphic data and excursion curves for  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  values.

これらの元素は海底熱水活動でも供給される元素であるので (例えば, 蒲生, 1991; 下島, 1996), 特に Nb/Al 比に代表されるように, 玄武岩質の熱水の影響を受けたと考えるほうが自然である。OAE 1a に対応する層準の範囲内に上記の元素の濃集があるのは, OAE 1a を引き起こした原因である海底火山活動 (例えば, Price, 2003; Erba, 2004) の一部が原因かもしれない。また, Fig. 6 に示した  $\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^*$  (wt.%/ wt.%) の層準変化は, Fe に富む層の上位に Mn が富む層が存在するという組み合わせであり, 杉谷 (1996) に述べられているように海洋底における熱水の噴出後, 初期続成における拡散過程での Fe と Mn の分別過程の様子を示している可能性もあるが, 要因については今後詳細に検討する必要がある。

有機炭素においては, 一般に報告されている OAE1a の特徴の一つがみられた。白亜紀 OAE を特徴づける要素としては, まず黒色頁岩に代表されるような黒色や暗色を呈する堆積物の存在と, 地球化学的には炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) の変動が用いられる。OAE1a 層準では,  $\delta^{13}\text{C}$  値が世界的にシャープな負のスパイク (マイナスへ 0.5 ~ 3 ‰ 減少) の後に引き続いて正へシフト (2 ‰ 以上) するという変化が知られている (例えば, Erba, 2004)。本研究で検討した範囲の層状チャートには, OAE を特徴づける有機物に非常に富む (wt.% で数 ~ 数十 %) 黒色の頁岩や黒色チャートはみ

られない。しかし層状チャート中の挟みの頁岩から得られた有機炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) は, 約 2.6 ‰ のシャープな負への変動の後に, 約 4 ‰ も正へシフトする特徴を示し, 従来報告されている西テーチス海の浅海層や太平洋域のシャツキー海台の堆積物中の OAE1a 同位体比変動パターン (例えば, Erba, 2004; Dumitrescu and Brassell, 2006) とよく一致する。全有機炭素 (TOC) 濃度も, 通常は 0.01 wt.% 以下の値が, OAE1a の同年代層準において約 0.02 wt.% 以上の数値を示すという若干の増加傾向がみられる。有機炭素の増加は,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  の負へのスパイクの直後,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  値が正へシフトする層準とほぼ一致している。このチャート中の全有機炭素 (TOC) 濃度の増加は, OAE1a の研究でよく議論されている生物生産量増加で説明できるかもしれない (例えば, Price, 2003; Erba, 2004)。本研究の Nb/Al 比の増加が示しているように, 海洋底火成活動の活発化が,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  の正へのシフトに先行して始まっていたと考えられる。熱水活動による鉄分等の供給で海洋表層での生物生産量が増加し, その結果, 深海へ到達する有機物の総量が増えたと考えられる。TOC 濃度の増加がわずかなのは, この時太平洋中央域に発達した無酸素海水塊が五色の浜層状チャートが堆積するような深海まで広がっておらず, 深海では再び海水中の酸素を利用して沈降・堆積有機物の分解が進んだせいと解釈できる。また, 全埋没有機物量が増加

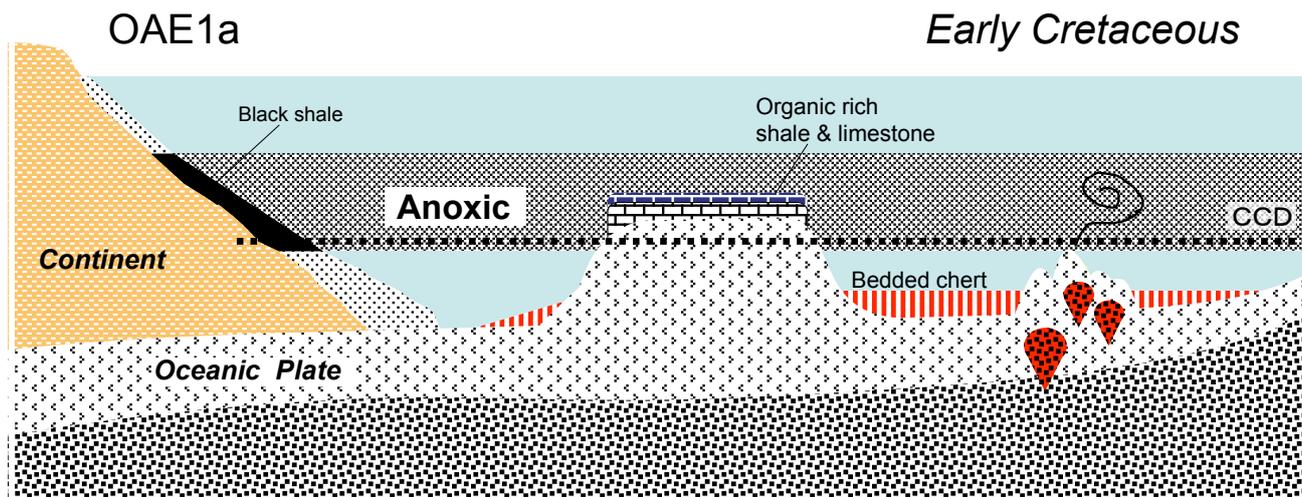


Fig. 9. Oceanographic model of the anoxic water mass (shaded area) during OAE1a (Aptian time) in the Pacific Ocean, showing that anoxic conditions did not subside below the CCD.

したことにより、相対的に海洋中の有機物  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  比が高くなりそれが深海層状チャートに  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  の正シフトとして記録されたと考えられる。

Ce 異常については, horizon I, horizon II, horizon III の3層準において, Ce の負異常がみられた。この事実はどうのように解釈したらよいのであろうか? 一般に, 海水が還元状態であるとき, Ce は3価となり海水に溶けやすくなり, 堆積物は相対的に Ce に乏しくなる。また, 熱水の影響を受けても, Ce の負異常は発生する。Matsumoto et al. (1988) でも五色ノ浜の層状チャート中の Ce の検討はなされているが, 報告されているのは Aptian の範囲内では, 2箇所のみで, 両方とも Ce/Ce\* はともに 1.0 を下回っている。なお, この報告によれば五色ノ浜の層状チャート Valanginian ~ Coniacian のほとんどで Ce/Ce\* は 1.0 を下回っている (19 箇所中 1.0 を上回るものは2つのみである)。我々の検討は, より詳細に OAE1a 相当層準に限って Ce/Ce\* 変動を検討し, 微細な変化を検出したことになる。Matsumoto et al. (1988) では, Ce の負異常を熱水活動と関連づけて議論している。しかしながら, 本研究では, 微細な Ce 異常の変動と熱水活動または海洋底火成活動の影響を示すとされる微量元素の変動 (例えば, Nb/Al 比の変動) パターンは, あまりよく一致しているとは言えない (Fig. 8)。

Ce の負異常は, 他に Fe や Mn 酸化物が4価の Ce を集めて沈積した結果起こるものや, 堆積速度による影響なども考えられるが, REE の検討範囲では Fe や Mn の濃集程度や, 堆積速度が著しく変化しないことから判断すると, その影響はないと考えられる。むしろ, 炭素同位体比の変化がある部分と Ce の負異常がみられる部分に一致がみられることから (horizon I ~ III), 近年の研究で報告されてい

るような OAE1a 期間中の微妙な海洋環境の変動の強弱 (Dumitrescu et al., 2006) が Ce/Ce\* の変化としてチャートに記録された可能性が考えられる。しかしながら, この可能性は, 先に述べた微量元素の変動パターンから得られた考察結果 (OAE1a 時, 五色ノ浜の層状チャートが堆積するような深海底は還元状態になかった) と矛盾する。そこで本研究では, 以下のようにこの矛盾を解釈した。

一般に遠洋性層状チャート中の REE は, 陸源物質由来する (例えば, Murray et al., 1991; 堀ほか, 2000)。本五色ノ浜の層状チャートもその REE パターンからみて例外ではない。大陸から遠洋へ飛来した微小な粒子は, 海洋底へとゆっくりと沈降し, 最終的に深海底で生物起源シリカと混合される。その沈降過程で厚く発達した無酸素水塊の通過時に, 陸源粒子から Ce が海水中に溶出したとすれば, もとものの組成に対し相対的に Ce に乏しい REE パターン組成をもった粒子が深海底に堆積し, チャート中の Ce 負異常を創出することが可能である。無酸素水塊を抜け再び溶存酸素の十分な海水域に到達しても, その環境では Ce は海水と反応しないので, Ce に乏しいパターン組成のまま深海に堆積することになる。もし, その無酸素水塊があまり発達せず薄い場合, 沈降粒子は反応に要する十分な時間がなく, ほとんど初生的な REE パターンを保持したまま深海に到達する事が可能であろう。この仮説が正しいとすれば, 五色ノ浜の層状チャート中に識別された Ce の変動は, OAE1a において発生した無酸素水塊の発達の強弱を反映している可能性が高い。つまり言い換えれば, OAE1a 時に白亜紀の古太平洋において発生した無酸素水塊が, 常に同程度の還元状態または発達の程度を保っていたわけではなく, その強弱が変化していたことを示している可能性がある。

## まとめ

本研究では、高知県横波半島に分布する四万十帯中の下部白亜系層状チャート層（OAE1a 層準相当を含む）の放散虫層序学的・地球化学的検討から次の様な結論が得られた。

- 1) これまで CCD 以浅または CCD 付近の堆積層の OAE 1 a 層準で検出されていた炭素同位体比のシグナルは、本調査地域の層状チャートのような CCD 以深の遠洋底堆積物にも有機炭素同位体比の変動として記録されていることが明らかとなった。この事実は、OAE1a を引き起こしたとされる環境変動（例えば、オントン・ジャワ海台の形成に伴う大規模火成活動等）が、地理的にも大規模かつ汎世界的に、海洋中の様々な深度において、その炭素循環に影響を及ぼした事を示している。
- 2) その白亜紀前期 Aptian における海洋底火成活動の痕跡は、Nb/Al 比などの変動として、五色ノ浜の層状チャートに検出される。
- 3) しかしながら五色ノ浜の層状チャート中には、OAE1a で発達すると言われている著しく有機物に富む黒色堆積物や、V, U, S などの還元状態を示す微量元素の濃集はみられない。同じ古太平洋遠洋の Ocean Drilling Program Site1207 から得られた CCD 付近の堆積物中には、有機物の著しい濃集が報告されている（例えば、Dumitrescu et al., 2006）ことを考慮すると、溶存酸素量極小域の水塊は、古太平洋において浅海層～海台上あたり（CCD 付近）の深さにとどまり、低緯度地域の遠洋の CCD 以深の深海底には及んでいなかったと考えられる（Fig. 8）。しかしながら、OAE1a 期間中のわずかな環境変動（溶存酸素量極小域の水塊発達の強弱または熱水活動の強弱など）は、REE に Ce 異常の変化パターンとして深海堆積物中に記録されている可能性が示唆される。

## 謝辞

本研究を始めるきっかけをくださった東京大学の木村学教授、また、試料採取の際に手伝ってくださった愛媛大学の秋國健一氏、渋谷 奨氏、浅海道勝氏に心から感謝する。ICP-MS を用いた希土類元素の分析の際には、愛媛大学教

育学部の佐野 栄教授に大変お世話になった。また、著者らのつたない論文を丁寧に査読して下さった東北大学の海保邦夫教授、鈴木紀毅編集長ならびに匿名の査読担当の方々に改めてお礼申し上げる。

## 引用文献

- Algeo, T. J. and Maynard, J. B., 2004, Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, **206**, 197-214.
- Anders, E. and Grevesse, N., 1989, Abundance of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 197-214.
- Ando, A., Kakegawa, T., Takashima, R. and Saito, T., 2002, New perspective on Aptian carbon isotope stratigraphy: Data from  $\delta^{13}\text{C}$  records of terrestrial organic matter. *Geology*, **30**, 227-230.
- Ando, A., Kakegawa, T., Takashima, R. and Saito, T., 2003, Stratigraphic carbon isotope fluctuations of detrital woody materials during the Aptian Stage in Hokkaido, Japan: Comprehensive  $\delta^{13}\text{C}$  data from four sections of the Ashibetsu area. *Journal of Asian Earth Sciences*, **21**, 835-847.
- Bralower, T. J., Premoli-Silva, J., Malone, M. J. and Shipboard Scientific Party, 2002, Leg 198 Summary. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports*, Volume 198, 1-148[Available online: [http://www-odp.tamu.edu/publications/198\\_IR/198TOC.HTM](http://www-odp.tamu.edu/publications/198_IR/198TOC.HTM)].
- Brumsack, H.-J., 2006, The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **232**, 344-361.
- Danelian, T., Baudin, F., Gardin, S., Beltran, C. and Masure, E., 2002, Early Aptian productivity increase as recorded in the Foutcade level of the Ionian zone of Greece. *Comptes Rendus Geoscience*, **334**, 1087-1093.
- Dumitrescu, M. and Brassell, C. S., 2006, Compositional and isotopic characteristics of organic matter for the early Aptian Oceanic Anoxic Event at Shatsky Rise, ODP Leg 198. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **235**, 168-191.
- Dumitrescu, M., Brassell, C. S., Schouten, S., Hopmans, C. E. and Sinninghe Damsté, S. J., 2006, Instability in tropical Pacific sea-surface temperatures during the early Aptian. *Geology*, **34**, 833-836.
- Erba E., 2004, Calcareous nannofossils and Mesozoic oceanic anoxic events. *Marine Micropaleontology*, **52**, 85-106.
- Erbacher, J., Thurow, J. and Littke, R., 1996, Evolution patterns of radiolaria and organic matter variations: A new approach to identify sea level changes in mid-Cretaceous pelagic environments. *Geology*, **24**, 499-502.
- Erbacher, J. and Thurow, J., 1997, Influence of oceanic anoxic events on the evolution of mid-Cretaceous radiolaria in the North Atlantic and western Tethys. *Marine Micropaleontology*, **30**, 139-158.
- 蒲生俊敬, 1991, 海底熱水活動による化学元素の循環. *科学*, **66**, 485-491.
- Gea de, G. A., Castro, J. M., Aguado, R., Ruiz-Ortiz, P. A. and Company, M., 2003, Lower Aptian carbon isotope stratigraphy from a distal carbonate shelf setting: the Cau section, Prebetic Zone, SE Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **200**, 207-219.
- Herrle, O. J., Köbber, P., Friedrich, O., Erlenkeuser, H. and Hemleben,

- C., 2004, High-resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): A stratigraphic tool for paleoceanographic and paleobiologic reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, **218**, 149-161.
- 樋口 靖・堀 利栄, 1996, 蛍光X線による微量成分分析のための珪質岩石試料の調整. 愛媛大学理学部紀要, **2**, 1-14.
- 平野弘道・安藤寿男, 2006, 白亜紀海洋無酸素事変. 石油技術協会誌, **71**, 305-315.
- 堀 利栄, 1993, 深海堆積物中の Toarcian 海洋事変. 地質調査所月報, **44**, 555-570.
- 堀 利栄・樋口 靖, 1996, Rh 管球を用いた蛍光X線による岩石中の微量成分の定量. 愛媛大学理学部紀要, **2**, 27-36.
- 堀 利栄・樋口 靖・藤木 徹, 2000, 付加体層状チャート — 化学組成からのアプローチ. 地質学論集, **55**, 43-59.
- 堀 利栄・丸山茂徳, 1991, 地球史を通じた大陸の平均化学組成の変化と超大陸の形成・分裂. 月刊海洋, **13**, 428-440.
- Immenhauser, A., Hillgärtner, H. and Vanbentum, E., 2005, Microbial-foraminiferal episodes in the Early Aptian of the southern Tethyan margin: ecological significance and possible relation to oceanic anoxic event 1a. *Sedimentology*, **52**, 77-99.
- Isozaki, Y., 1997, Permo-Triassic boundary superanoxia and stratified superocean: Records from lost deep sea. *Science*, **276**, 235-238.
- 甲藤次郎, 1980, 四万十帯化石層序学の最近の進歩. 四万十帯の地質学と古生物学 - 甲藤次郎教授還暦記念論文集 -, 林野弘済会高知支部, 299-318.
- Jenkyns, H. C. and Wilson, P. A., 1999, Stratigraphy, paleoceanography, and evolution of Cretaceous Pacific guyots: Relics from a greenhouse Earth. *American Journal of Science*, **299**, 341-392.
- Kodama, K., Taira, A., Okamura, M. and Saito, Y., 1983, Paleomagnetism of the Shimanto Belt in Shikoku, Southwest Japan. In Hashimoto, M. and Ueda, S. eds., *Accretion Tectonics in the Circum-Pacific Regions*, TERRAPUB, Tokyo, 231-241.
- Larson, R. L., 1991, Geological consequences of superplumes. *Geology*, **19**, 963-966.
- Larson, R. L. and Erba E., 1999, Onset of the Mid-Cretaceous greenhouse in the Barremian-Aptian: igneous events and the biological, sedimentary, and geochemical responses. *Paleoceanography*, **14**, 663-678.
- Matsumoto, R., Minai, Y. and Okamura, M., 1988, Geochemistry and depositional environments of bedded chert of the Cretaceous Shimanto Group, Shikoku, Southwest Japan. *Modern Geology*, **12**, 197-224.
- Murray, R. W., Brink, M. R. B., Gerlach, D. C., Russ III, G. P. and Jones, D. L., 1991, Rare earth, major, and trace, elements in chert from the Franciscan Complex and Monterey Group, California: Assessing REE sources to fine-grained marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1875-1895.
- O'Dogherty L., 1994, Biochronology and paleontology of mid-Cretaceous Radiolarians from Northern Apennines (Italy) and Betic Cordillera (Spain). *Mémoires de Géologie (Lausanne)*, **21**, 1-413.
- 岡村 真・梅村隼夫・安田尚登, 1991, 四国中・西部の四万十帯の主要 Facies と変形. 日本地質学会第 98 年学術大会見学旅行案内書, 85 - 119.
- 岡村 真・宇都秀幸, 1982, 高知県横浪半島に分布する下部白亜系チャート岩体中の放散虫の層位的分布 (予察). 高知大学学術研究報告 (自然), **31**, 87-94.
- Price, G. D., 2003, New constrains upon isotope variation during the early Cretaceous (Barremian-Cenomanian) from the Pacific Ocean. *Geological Magazine*, **140**, 513-522.
- Scotese, C. R., 1991, The PALEOMAP Project: Paleogeographic atlas and plate tectonic software. (<http://www.paleomap.com>).
- 下島公紀, 1996, 海底熱水活動による微量元素の海洋への供給. 月刊地球, 号外 **16**, 26-33.
- Strasser, A., Caron, M. and Gjermani, M., 2001, The Aptian, Albian and Cenomanian of Roter Sattel, Romandes Prealps, Switzerland: A high-resolution record of oceanographic changes. *Cretaceous Research*, **22**, 173-199.
- 杉谷健一郎, 1996, 元素存在度比の解析による珪質堆積岩の堆積古環境の研究. 地球化学, **30**, 75-89.
- 平朝彦・岡村 真・甲藤次郎・田代正之・斉藤靖二・小玉一人・橋本光男・千葉とき子・青木隆弘, 1980, 高知県四万十帯北帯 (白亜系) における “メランジェ” の岩相と時代. 四万十帯の地質学と古生物学 - 甲藤次郎教授還暦記念論文集 -, 林野弘済会高知支部, 179 - 214.
- Thiede, J., Vallier, T. L. and Adelseck, C. G., 1981, Deep Sea Drilling Project Leg 62, north central Pacific Ocean: introduction, cruise narrative, principal results and explanatory notes (DSDP). *Initial reports DSDP, Leg 62*, (U.S.Govt. Printing Office), 5-31.
- Tremolada, F. and Erba, E., 2002, Morphometric analyses of Aptian *Assipetra infracretacea* and *Rucinolithus terebrodentarius* nannoliths: Implications for taxonomy, biostratigraphy and paleoceanography. *Marine Micropaleontology*, **44**, 77-92.

層状チャートにおける OAE1a 解析

Tables 2-1 to 2-5. Results of XRF analyses of major and trace element concentrations within chert samples. Major element data are normalized to 100% volatile-free. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*: total FeO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Blank: below the detection limit.

	YO-1	YO-2	YO-3	YO-4	YO-5	YO-6	YO-7	YO-8	YO-10	YO-11	YO-12	YO-14	YO-15
SiO <sub>2</sub> wt.%	92.3	91.7	90.4	94.1	92.3	93.8	96.1	92.9	95.3	93.4	94.8	96.3	94.8
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.13	0.12	0.09	0.12	0.10	0.05	0.10	0.08	0.10	0.07	0.06	0.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.15	2.97	4.03	1.97	2.99	2.35	1.32	2.88	1.69	2.77	2.21	1.41	2.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	1.24	1.90	1.77	1.35	1.62	1.46	0.79	1.36	1.04	1.19	0.77	0.71	0.86
MnO	0.180	0.170	0.160	0.125	0.117	0.114	0.087	0.150	0.116	0.104	0.076	0.085	0.083
MgO	1.28	1.05	1.27	0.68	0.83	0.61	0.50	1.00	0.63	0.83	0.70	0.83	0.64
CaO	0.30	0.44	0.34	0.41	0.40	0.25	0.24	0.21	0.23	0.22	0.22	0.17	0.18
Na <sub>2</sub> O	0.33	0.31	0.41	0.18	0.22	0.18	0.19	0.36	0.23	0.22	0.25	0.07	0.31
K <sub>2</sub> O	0.68	0.71	1.00	0.49	0.83	0.66	0.23	0.58	0.31	0.73	0.52	0.25	0.45
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.160	0.260	0.210	0.280	0.290	0.140	0.099	0.100	0.098	0.124	0.101	0.040	0.078
total	99.714	99.635	99.712	99.676	99.715	99.666	99.650	99.900	99.728	99.683	99.716	99.895	99.677
Sc ppm	5	7	7	6	6	5	3	5	4	5	4	4	4
V	11	15	15	11	13	11	13	15	8	10	12	7	8
Cr		2											
Co	11	4	6	9	10	15	30	6	11	8	9	3	8
Ni	23	18	28	13	19	12	6	16	7	15	10	7	9
Cu	41.9	58.2	43.7	49.2	44.7	33.1	45.8	61.4	32.6	30.6	47.7	93.1	36.6
Rb	22.3	23.4	34.0	16.5	27.3	22.6	8.0	20.7	12.2	25.0	15.9	16.3	15.7
Sr	47	61	56	54	54	47	34	39	34	41	42	37	51
Y	12	17	15	16	18	11	7	9	8	10	7	4	6
Zr	26	34	43	23	32	25	14	24	21	29	21	20	23
Nb	1.4	2.0	2.0	1.7	2.0	1.9	1.2	1.8	1.6	2.0	1.4	1.6	1.6
Ba	139	185	162	157	175	133	150	116	91	138	119	104	101
La	7	16	10	15	16	8	7	7	9	9	5	6	7
Ce	23	27	26	23	27	22	17	18	21	24	18	14	19
Pb	2.4	3.3	3.0	2.8	4.4	3.7	2.2	3.9	2.0	3.6	1.7		2.4
Th	1	1	2	1	1	2	1	1		1	1	0	1
S	16	5		9	6								

Table 2-2 (See table 2-1 for explanations)

	YO-16	YO-17	YO-19	YO-21	YO-22	YO-23	YO-24	YO-25	YO-28	YO-29	YO-31	YO-32	YO-37
SiO <sub>2</sub> wt.%	94.8	93.6	97.8	94.6	94.3	94.3	93.4	92.7	95.7	94.5	92.3	93.1	95.4
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.09	0.03	0.11	0.09	0.09	0.13	0.13	0.09	0.08	0.15	0.13	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.34	2.86	0.74	2.40	2.00	2.20	2.46	2.96	1.70	2.21	3.00	2.72	1.65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.69	0.88	0.42	0.93	1.30	0.90	1.26	1.42	0.96	1.11	1.42	1.17	0.91
MnO	0.069	0.091	0.041	0.065	0.160	0.086	0.111	0.140	0.068	0.114	0.115	0.111	0.110
MgO	0.69	0.89	0.28	0.51	0.88	0.84	1.11	1.36	0.44	0.84	1.24	1.15	0.79
CaO	0.14	0.20	0.13	0.19	0.25	0.22	0.27	0.24	0.14	0.12	0.29	0.26	0.21
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.35	0.08	0.31	0.21	0.18	0.31	0.32	0.17	0.21	0.34	0.42	0.27
K <sub>2</sub> O	0.54	0.65	0.14	0.56	0.39	0.49	0.47	0.55	0.43	0.48	0.63	0.46	0.23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.047	0.093	0.037	0.058	0.128	0.069	0.120	0.065	0.038	0.054	0.140	0.097	0.034
total	99.644	99.702	99.669	99.728	99.703	99.371	99.640	99.885	99.732	99.718	99.625	99.618	99.671
Sc ppm	4	4	2	4	5	6	6	7	4	5	7	7	3
V	7	10	5	10	11	6	13	17	10	13	15	12	9
Cr													
Co	8	8	18	9	9	10	10	9	9	36	11	13	8
Ni	10	12	4	8	12	9	9	14	6	16	10	11	8
Cu	43.7	31.5	49.3	30.1	36.8	95.0	48.9	67.4	102.0	23.3	35.5	53.5	129.5
Rb	17.9	22.3	5.1	19.2	13.8	23.4	1.5	25.6	15.5	16.3	21.8	15.8	8.6
Sr	59	58	23	52	38	49	62	59	38	29	60	70	30
Y	5	8	3	6	10	6	9	8	5	6	11	8	4
Zr	22	33	7	25	19	28	34	36	18	17	35	29	12
Nb	1.3	1.6	0.8	2.0	1.8	1.8	1.7	2.0	1.4	2	2	1.8	1.2
Ba	162	155	61	124	120	129	153	182	106	87	136	131	63
La	3	6	2	4	8	6	6	8	3	4	6	6	3
Ce	15	21	12	19	19	17	22	17	16	18	23	20	15
Pb	1.7	1.1	0.8	2.1	5.1		1.5	0.9	1.9	2.1	1.7	2.2	1.9
Th	0	1	0	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1
S							28			3	37	28	

Table 2-3 (See table 2-1 for explanations)

	YO-39	YO-40	YO-41	YO-42	YO-44	YO-46	YO-48	YO-50	YO-58	YO-59	YO-60	YO-61	YO-62
SiO <sub>2</sub> wt.%	91.1	91.8	91.5	93.9	93.3	94.7	96.2	95.3	97.3	94.9	90.0	94.2	95.0
TiO <sub>2</sub>	0.17	0.14	0.16	0.11	0.13	0.08	0.05	0.08	0.05	0.10	0.22	0.13	0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.23	3.15	3.26	2.27	2.97	2.00	1.43	1.85	0.87	2.33	4.70	2.48	2.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>†</sup>	1.60	1.35	1.59	1.40	1.30	0.98	0.80	1.48	0.78	0.99	2.22	1.47	1.10
MnO	0.200	0.160	0.190	0.129	0.082	0.122	0.094	0.030	0.034	0.031	0.033	0.027	0.021
MgO	2.03	1.75	1.70	0.85	0.79	0.97	0.43	0.35	0.26	0.47	0.70	0.40	0.35
CaO	0.31	0.29	0.34	0.34	0.20	0.17	0.13	0.04	0.12	0.05	0.10	0.09	0.17
Na <sub>2</sub> O	0.51	0.48	0.30	0.13	0.19	0.30	0.29	0.19	0.05	0.16	0.27	0.16	0.17
K <sub>2</sub> O	0.38	0.44	0.63	0.54	0.87	0.33	0.21	0.47	0.20	0.61	1.42	0.74	0.63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.125	0.126	0.210	0.240	0.081	0.056	0.032		0.059		0.039	0.028	0.079
total	99.655	99.686	99.880	99.913	99.912	99.703	99.685	99.788	99.700	99.642	99.700	99.729	99.753
Sc ppm	9	6	10	6	7	5	3	4	3	4	7	4	4
V	15	11	12	15	18	9	10	28	29	29	59	24	13
Cr									42	6	12	1	4
Co	4	7	11	7	4	9	7	11	8	22	17	11	11
Ni	15	11	16	12	10	11	7	6	3	5	8	5	5
Cu	26.0	29.8	68.3	82.9	73.4	65.7	201.1	13.2	24.5	12.8	22.0	13.2	24.6
Rb	13.4	15.3	27.2	25.6	35.6	2.0	2.0	16.1	7.1	22.3	52.7	25.3	24.6
Sr	46	65	55	54	46	34	27	26	21	23	29	27	36
Y	10	10	12	12	8	5	4	4	5	5	11	6	7
Zr	36	37	43	34	35	16	13	24	17	27	57	30	34
Nb	1.8	1.7	2.1	1.9	2.7	1.4	1.2	2.0	1.3	2.7	7.0	2.3	3.7
Ba	81	91	174	175	150	78	62	97	60	102	185	123	123
La	5	6	17	16	9	3	1	3	6	4	8	8	10
Ce	20	20	21	20	17	16	13	16	13	11	21	21	21
Pb	2.2	2.8	0.8	1.3	1.5	2.0	2.0	4.8	1.9	2.7	6.4	5.0	2.7
Th	1	1	1	1	1	1	0	1	1	2	4	1	2
S	48	43	7										

Table 2-4. (See table 2-1 for explanations)

	YO-67	YO-70	YO-75	YO-83	YO-84	YO-86	YO-87	YO-88	YO-89	YO-90	YO-93	YO-94	YO-95
SiO <sub>2</sub> wt.%	95.7	95.1	95.7	89.6	95.4	91.2	92.4	92.4	93.3	94.3	95.9	98.4	95.4
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.08	0.07	0.24	0.09	0.20	0.12	0.12	0.11	0.09	0.06	0.03	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.72	1.80	1.52	4.60	2.03	3.90	2.93	2.93	2.46	1.94	1.82	0.53	1.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>†</sup>	1.13	1.30	1.33	2.52	0.93	2.16	1.69	1.69	1.58	1.42	0.73	0.30	0.95
MnO	0.033	0.116	0.102	0.037	0.028	0.049	0.122	0.121	0.127	0.130	0.015	0.014	0.021
MgO	0.36	0.54	0.35	0.71	0.37	0.65	0.83	0.82	0.74	0.65	0.30	0.15	0.35
CaO	0.11	0.26	0.11	0.11	0.05	0.12	0.42	0.42	0.42	0.43	0.10	0.08	0.13
Na <sub>2</sub> O	0.17	0.08	0.22	0.32	0.21	0.20	0.10	0.11	0.10	0.07	0.10	0.05	0.28
K <sub>2</sub> O	0.42	0.45	0.31	1.46	0.53	1.31	0.89	0.89	0.72	0.52	0.53	0.11	0.41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.057	0.190	0.047	0.047	0.011	0.039	0.380	0.390	0.370	0.360	0.024	0.006	0.044
total	99.786	99.916	99.758	99.647	99.650	99.830	99.886	99.894	99.929	99.912	99.601	99.628	99.531
Sc ppm	3	6	4	7	4	7	6	7	7	6	3	2	4
V	7	14	18	62	22	11	16	16	14	13	10	6	13
Cr				14	1	19							
Co	9	6	9	14	9	6	9	20	7	6	12	114	82
Ni	4	12	10	8	5	11	19	87	16	11	4	1	3
Cu	12.9	56.3	13.9	27.8	13.6	46.8	89.1	87.5	93.8	98.7	58.6	37.9	35.1
Rb	14.8	23.2	10.6	52.0	19.3	50.9	34.6	34.5	30.7	24.9	15.9	3.6	12.3
Sr	28	43	26	36	25	37	55	55	55	55	32	20	34
Y	7	10	6	11	4	11	19	18	17	15	4	2	5
Zr	21	27	18	65	22	61	39	40	35	32	31	4	18
Nb	3.4	2.3	1.6	7.8	2.1	6.6	2.3	2.4	2.2	1.9	3.0	0.7	1.5
Ba	84	156	86	186	100	169	213	209	208	220	116	51	91
La	10	16	5	9	2	7	25	26	27	26	3	0	6
Ce	22	18	16	23	15	22	26	27	28	21	16	12	19
Pb	2.8	3.6	5.9	6.1	3.1	5.7	2.1	4.1	1.4	1.9	2.5	1.3	1.9
Th	1	1	1	4	1	4	2	2	1	1	1	0	1
S					3				5	31	233	39	56

層状チャートにおける OAE1a 解析

Table 2-5 (See table 2-1 for explanations)

	YO-96	YO-97	YO-98	YO-100	YO-101	YO-102	YO-104	YO-106	YO-107	YO-110	YO-113	YO-117	YO-120
SiO <sub>2</sub> wt.%	96.2	95.7	97.3	98.3	98.4	95.3	94.5	94.5	96.5	90.5	91.0	93.9	91.8
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.08	0.05	0.03	0.02	0.08	0.09	0.09	0.06	0.13	0.13	0.10	0.13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.54	1.70	1.00	0.53	0.48	1.87	1.94	1.97	1.26	3.96	3.74	2.29	2.91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.81	0.97	0.50	0.35	0.23	0.93	1.36	1.36	0.83	1.87	1.71	1.55	1.99
MnO	0.020	0.023	0.014	0.014	0.014	0.027	0.017	0.017	0.093	0.160	0.150	0.117	0.180
MgO	0.31	0.39	0.25	0.20	0.20	0.53	0.86	0.88	0.48	1.28	1.20	0.61	1.01
CaO	0.12	0.10	0.10	0.10	0.11	0.13	0.26	0.26	0.25	0.36	0.34	0.26	0.46
Na <sub>2</sub> O	0.34	0.28	0.12	0.09	0.07	0.42	0.13	0.12	0.10	0.28	0.28	0.08	0.21
K <sub>2</sub> O	0.24	0.33	0.21	0.09	0.06	0.27	0.41	0.42	0.25	1.07	1.01	0.72	0.75
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.049	0.044	0.027			0.041	0.150	0.170	0.087	0.270	0.260	0.170	0.350
total	99.686	99.613	99.609	99.650	99.559	99.596	99.716	99.789	99.886	99.881	99.816	99.803	99.788
Sc ppm	4	4	2	2	3	4	6	6	5	7	8	7	7
V	13	13	6	7	3	12	13	13	15	15	19	12	19
Cr											1		
Co	73	73	35	6	41	11	7	7	36	36	9	6	8
Ni	5	5	2	1	0	5	10	9	6	6	23	13	16
Cu	24.3	24.3	78.2	96.6	60.3	42.9	74.3	73.5	94.0	94.0	84.8	65.8	111.5
Rb	11.4	11.4	6.3	2.5	1.5	7.6	22.0	22.2	16.4	16.4	38.9	30.4	31.6
Sr	26	26	30	19	22	40	38	38	37	37	54	49	59
Y	5	5	3	2	1	4	10	10	6	6	14	12	18
Zr	18	18	11	3	3	19	27	25	21	21	49	33	42
Nb	1.4	1.4	1.0	0.7	0.2	1.4	2.1	2.0	1.5	1.5	2.3	2.4	2.7
Ba	72	72	74	49	52	90	160	159	173	173	202	185	253
La	4	4	1	1	0	3	17	23	12	12	24	18	32
Ce	15	15	15	12	11	16	22	18	17	17	27	19	25
Pb	1.9	1.9	0.9	1.0	1.0	2.4	3.8	4.6	0.9	0.9	1.6	3.8	2.7
Th	1	1	0			1	2	2			2	1	1
S								10				25	

Table 3. Results of ICP-MS analyses of REEs, Nb, Hf, and U within chert samples collected from locations close to dusky purple-red beds.

	YO-44	YO-61	YO-70	YO-75	YO-75	YO-85	YO-87	YO-89	YO-97	YO-98	YO-101	YO-113
La	2.59	6.94	4.29	3.56	3.18	9.58	7.88	5.54	3.70	7.05	13.65	4.77
Ce	10.63	5.76	7.06	11.14	5.69	27.75	27.47	8.97	5.41	10.66	21.69	9.00
Pr	0.73	1.56	1.08	1.04	1.11	2.82	2.21	1.30	1.02	1.96	4.25	1.37
Nd	2.59	6.39	4.59	3.90	4.38	10.97	8.62	5.06	4.00	7.59	18.00	5.87
Sm	0.67	1.45	1.09	0.84	0.96	2.30	1.81	1.01	0.90	1.57	4.27	1.40
Eu	0.15	0.33	0.25	0.18	0.23	0.48	0.36	0.25	0.21	0.35	1.05	0.39
Gd	0.74	1.51	1.12	0.83	0.88	2.25	1.75	1.06	0.89	1.56	4.07	1.38
Tb	0.11	0.25	0.17	0.13	0.13	0.34	0.25	0.16	0.13	0.23	0.64	0.22
Dy	0.66	1.48	1.08	0.80	0.66	1.96	1.45	0.89	0.77	1.34	3.55	1.28
Ho	0.14	0.32	0.23	0.16	0.13	0.38	0.29	0.19	0.15	0.28	0.72	0.25
Er	0.39	0.92	0.62	0.47	0.34	1.07	0.83	0.54	0.42	0.78	2.03	0.68
Tm	0.05	0.13	0.09	0.07	0.05	0.15	0.12	0.08	0.06	0.11	0.27	0.10
Yb	0.38	0.87	0.59	0.41	0.28	1.05	0.79	0.51	0.36	0.72	1.77	0.61
Lu	0.05	0.13	0.09	0.07	0.05	0.16	0.12	0.08	0.06	0.11	0.27	0.09
Nb	1.63	1.65	1.14	3.52	1.01	4.56	4.53	1.02	0.78	1.98	1.93	1.08
Hf	0.20	0.27	0.18	0.55	0.24	0.72	0.58	0.18	0.12	0.26	0.73	0.43
U	0.74	1.97	0.49	0.79	1.68	0.50	0.39	1.85	0.95	0.80	0.74	1.18

Table 4. Total organic Carbon (TOC) contents and stable isotopic ratios of shale samples within the Goshikinohama bedded sequence.

Sample ID	TOC (wt.%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (V-PDB)
YO-2/3	0.009	-26.62
YO-4/5	0.007	-25.29
YO-6/7-2	0.008	-27.24
YO-8/9	0.006	-27.34
YO-12/13	0.009	-25.84
YO-15/16	0.009	-25.97
YO-22/21-1	0.012	-26.37
YO-28/29	0.014	-26.10
YO-30/31-1	0.010	-26.40
YO-45/46	0.021	-26.39
YO-51/52	0.021	-25.06
YO-59/60	0.011	-26.28
YO-61/62	0.008	-27.03
YO-62/63	0.012	-25.15
YO-63/64	0.010	-26.84
YO-64/65	0.014	-24.55
YO-68/69	0.010	-26.26
YO-69/70	0.015	-26.14
YO-70/71	0.018	-24.65
YO-72/73	0.023	-25.24
YO-77/78	0.011	-25.95
YO-83/84	0.026	-24.35
YO-86/87	0.015	-24.10
YO-87/88	0.021	-25.57
YO-88/89	0.014	-25.51
YO-90/91-2	0.012	-25.39
YO-92/93	0.011	-26.56
YO-93/94	0.009	-26.34
YO-97/98-2	0.012	-27.75
YO-98/99	0.010	-28.57
YO-103/104	0.007	-25.97
YO-106/107-1	0.006	-26.08
YO-106/107-2	0.007	-25.79
YO-106/107-3	0.007	-27.00
YO-107/108	0.008	-26.39
YO-111/112	0.005	-26.28
YO-112/113-1	0.009	-26.00
YO-124/125	0.006	-26.49
YO-126/127-1	0.010	-25.81

